

(b) 1/14

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.⁷

B01J 23/887

C07C 51/25

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 99804543.8

[43] 公开日 2001 年 5 月 16 日

[11] 公开号 CN 1295497A

[22] 申请日 1999.3.26 [21] 申请号 99804543.8

[30] 优先权

[32] 1998.4.6 [33] DE [31] 19815278.7

[86] 国际申请 PCT/EP99/02081 1999.3.26 ✓

[87] 国际公布 WO99/51341 德 1999.10.14

[85] 进入国家阶段日期 2000.9.27

[71] 申请人 巴斯福股份公司

地址 德国路德维希港

[72] 发明人 H·海必斯特 S·安维尔-瑞察特

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所
代理人 黄泽雄

权利要求书 2 页 说明书 11 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 具有两相结构的多金属氧化物材料

[57] 摘要

含有钨、钼、铌、元素 W、Nb、Ta、Cr 和 Ce 中的一种或多种元素以及镍,如果 需要,还有元素 Cu、Zn、Co、Fe、Cd、Mn、Mg、Ca、Sr 和 Ba 中的一种或多种元素,并具有 2 组分结构的多金属氧化物材料,它们用作丙烯酸气相催化氧化制备中的催化剂。

ISSN 1008-4274

知识产权出版社出版

000027

2
14

权 利 要 求 书

1. 一种式 I 的多金属氧化物材料



式中, A 为 $Mo_{12}V_aX^1_bX^2_cX^3_dX^4_eX^5_fX^6_gO_x$,

B 为 $X^7_iSb_hH_iO_y$,

X^1 为 W、Nb、Ta、Cr 和/或 Ce,

X^2 为 Cu、Ni、Co、Fe、Mn 和/或 Zn,

X^3 为 Sb 和/或 Bi,

X^4 为 Li、Na、K、Rb、Cs 和/或 H,

X^5 为 Mg、Ca、Sr 和/或 Ba,

X^6 为 Si、Al、Ti 和/或 Zr,

X^7 为 Ni 以及, 如果需要, 还有一种或多种选自 Cu、Zn、Co、Fe、Cd、Mn、Mg、Ca、Sr 和 Ba 的元素,

a 为 1-8,

b 为 0.2-5,

c 为 0-23,

d 为 0-50,

e 为 0-2,

f 为 0-5,

g 为 0-50,

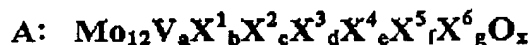
h 为 0.1-50,

i 为 0-50,

x 和 y 各为由 (I) 中除氧外其他元素的价数和出现率决定的数字,

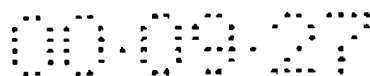
p 和 q 各为除零外的数字, 其 p/q 比为 20:1 至 1:80,

所述的材料含具有以下化学组成的三维区域 A 形式的部分 $(A)_p$



和有以下化学组成的三维区域 B 形式的部分 $(B)_q$





3
14

区域 A、B 相互分散，象在细分散 A 和细分散 B 的混合物中那样，

条件是，为了制备多金属氧化物材料 (I)，至少有一种单独预制的金属氧酸盐 B 存在，

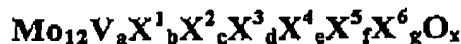


它可用以下步骤制得：由含有至少一部分 +5 氧化态的锑的金属氧酸盐 B 中各元素组分的适合来源制备干掺混物，然后将所述的干掺混物在 200 至 <600°C 下焙烧。

2. 一种制备权利要求 1 的多金属氧化物的方法，其中将金属氧酸盐 B



预制成细分散形式，然后与多金属氧化物材料 A



的各元素组分源按所希望的比例处理，得到干掺混物，然后将后者在 250 至 500°C 下焙烧，其中至少一部分金属氧酸盐 B 可用以下步骤制得：由至少含有一部分 +5 氧化态锑的金属氧酸盐 B 的各元素组分源制备干掺混物，然后将所述的干掺混物在 200 至 <600°C 下焙烧。

3. 一种由丙烯醛气相催化氧化制备丙烯酸的方法，其中所用的催化剂为权利要求 1 的多金属氧化物。

4. 一种制备式 $X^7_i Sb_h H_i O_y$ 的金属氧酸盐 B 的方法，式中 X^7 为 Ni 以及，如果需要，还有一种或多种选自 Cu 和 Zn 的元素，

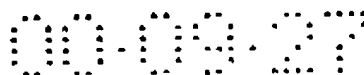
h 为 0.1 - 50，

i 为 0 - 50，以及

y 为由式中除氧外其他元素的价数和出现率决定的数字，

其中三氧化锑或 Sb_2O_3 在含水介质中被过氧化氢首先氧化，生成锑 (V) 化合物，将碳酸镍，如果需要，还有碳酸锌或碳酸铜的氨水溶液加到生成的含水悬浮液中，将制得的混合物干燥并在 200 至 <600°C 下焙烧。

5. 一种可用权利要求 4 的方法制备的金属氧酸盐 B。



4
17

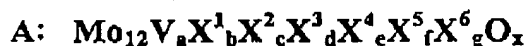
说明书

具有两相结构的多金属氧化物材料

本发明涉及式 I 的多金属氧化物材料



式中, A 为 $Mo_{12}V_aX^1_bX^2_cX^3_dX^4_eX^5_fX^6_gO_x$, B 为 $X^7_iSb_hH_lO_y$, X^1 为 W、Nb、Ta、Cr 和/或 Ce、优选 W、Nb 和/或 Cr, X^2 为 Cu、Ni、Co、Fe、Mn 和/或 Zn、优选 Cu、Ni、Co 和/或 Fe, X^3 为 Sb 和/或 Bi、优选 Sb, X^4 为 Li、Na、K、Rb、Cs 和/或 H、优选 Na 和/或 K, X^5 为 Mg、Ca、Sr 和/或 Ba、优选 Ca、Sr 和/或 Ba, X^6 为 Si、Al、Ti 和/或 Zr、优选 Si、Al 和/或 Ti, X^7 为 Ni 以及如果需要还有一种或多种选自 Cu、Zn、Co、Fe、Cd、Mn、Mg、Ca、Sr 和 Ba 的元素, a 为 1-8、优选 2-6, b 为 0.2-5、优选 0.5-2.5, c 为 0-23、优选 0-4, d 为 0-50、优选 0-3, e 为 0-2、优选 0-0.3, f 为 0-5、优选 0-2, g 为 0-50、优选 0-20, h 为 0.1-50、优选 0.2-20、特别优选 0.2-5, i 为 0-50、优选 0-20、特别优选 0-12, x 和 y 各为式 I 中除氧外其他元素的价数和出现率决定的数字, p 和 q 各为除零外的数字, 其 p/q 比为 20:1 至 1:80、优选 10:1 至 1:35、特别优选 2:1 至 1:3, 所述材料含具有以下化学组成的三维区域 A 形式的 $(A)_p$ 部分



和含具有以下化学组成的三维区域 B 形式的 $(B)_q$



区域 A、B 彼此象在细分散的 A 和细分散的 B 的混合物中那样分散, 条件是, 对于多金属氧化物材料 (I) 的制备来说, 至少一种单独预制的金属氧酸盐 B ($X^7_iSb_hH_lO_y$) 存在, 它可用以下步骤制得: 由含有至少一部处于 +5 氧化态的铋的金属氧酸盐 B 各元素组分的适合来源制备干燥的渗混物, 然后将所述的干渗混物在 200 至 <600、优选 200 至 ≤580、特别优选 250 至 ≤550℃ 下焙烧。

000007

5/14

本发明还涉及制备多金属氧化物材料(I)的方法以及它们作为丙烯醛气相催化氧化生产丙烯酸的催化剂的应用。

WO 96/27437 涉及含有元素 Mo、V、Cu 和 Sb 作为主要组分的多金属氧化物材料,其 X 射线衍射图在 2θ 角为 22.2° 下有最强线。WO 96/27437 推荐这些多金属氧化物材料作为丙烯醛气相催化氧化生产丙烯酸的适合催化剂。此外,WO 96/27437 推荐用 Sb₂O₃ 作为制备这些多金属氧化物材料的铈源。在 WO 96/27437 中未公开以前有关含 Sb 组分的制备。

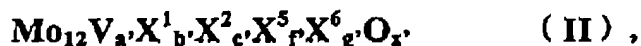
EP-B 235760 涉及一种制备含 Sb、Mo、V 和/或 Nb 的多金属氧化物材料的方法,所述材料适合用作丙烯醛气相催化氧化生产丙烯酸的催化剂。EP-B 235760 推荐使用预先制备并在 600-900℃ 下焙烧的铈作为制备这些多金属氧化物材料的铈源。

现有技术的多金属氧化物材料的缺点在于,当它们用作丙烯醛气相催化氧化生产丙烯酸的催化剂时,它们的活性以及生成丙烯酸的选择性不能完全令人满意。

本发明的一个目的是提供新型的多金属氧化物材料,当用作丙烯醛气相催化氧化生产丙烯酸的催化剂时,它们使现有技术的催化剂缺点减少。

我们已发现,这一目的可用一开始规定的多金属氧化物材料(I)来达到。

特别优选的材料(I)是那些区域 A 有下式(II)组成的材料



式中, X¹ 为 W 和/或 Nb, X² 为 Cu 和/或 Ni, X⁵ 为 Ca 和/或 Sr, X⁶ 为 Si 和/或 Al, a' 为 2-6, b' 为 0.5-2.5, c' 为 0-4, f' 为 0-2, g' 为 0-2 和 X' 为 (II) 中除氧外其他元素的价数和出现率决定的数字。

如果新型的多金属氧化物材料(I)的部分(A)_p、(B)_q中至少一个以分别具有化学组成 A 或 B 的三维区域形式含在该材料中,那么该区域的最大直径 d_A 和 d_B (通过区域的几何中心的在区域表面(界面)上两点之间的最长连线)分别为 >0 至 300 微米、优选 0.01 至 100 微米、特别

0009-2747

$$\frac{6}{14}$$

优选 0.05 至 50 微米、最优选 0.05 至 20 微米, 这也是有利的。

当然，最大直径也可可为 0.05 至 1.0 微米或 75 至 125 微米（最大直径的实验确定例如可用扫描电子显微镜（SEM）进行微结构分析）。

通常，部分(B)_q基本上以结晶形式在本发明的多金属氧化物材料中存在，也就是，通常区域B基本上含有最大直径一般为0.05至20微米的小结晶。但是，当然部分(B)₀也可以无定形形式和/或结晶形式存在。

特别优选的多金属氧化物材料是那些区域 B 基本上含有具有三金红石结构类型的 α -和/或 β -锑酸铜 CuSb_2O_6 结晶的材料。 α - CuSb_2O_6 以四面体三金红石结构晶化 (E.-O.Giere 等, 固态化学杂志, 131 (1997) 263-274), 而 β - CuSb_2O_6 具有单斜晶系破坏的三金红石结构 (A.Nakua 等, 固态化学杂志, 91 (1991) 105-112 或 JCPDS-ICDD 检索 1989 中的检索卡 17-284 中的参考衍射图)。同样优选的区域 B 是那些具有水锑铜矿的烧绿石结构的区域 (一种铜锑铜氢氧化物, 它有可变的组成 $\text{Cu}_y\text{Sb}_{2-x}(\text{O}, \text{OH}, \text{H}_2\text{O})_{6-7}$ ($y \leq 2.0 \leq x \leq 1$) (B.Mason 等, 矿物杂志, 30 (1953) 100-112 或 JCPDS-ICDD 检索 1996 中检索卡 7-303 的参考衍射图)。

此外, 区域 B 可由具有铈酸铜 $\text{Cu}_9\text{Sb}_4\text{O}_{19}$ 结构的结晶组成 (S.Shimada 等, 化学通讯, 1983, 1875-1876 或 S.Shimada 等, 热化学学报, 133 (1988) 73-77 或 JCPDS - ICDD 检索的检索卡 45-54 中的参考衍射图) 和/或 $\text{Cu}_4\text{SbO}_{4.5}$ 结构 (S.Shimada 等, 热化学学报, 56 (1982) 73-82 或 S.Shimada 等, 热化学学报, 133 (1988) 73-77 或 JCPDS - ICDD 检索的检索卡 36-1106 中的参考衍射图)。

当然，区域 B 也可由上述结构物的混合物组成。

新型的材料 (I) 可用简单的方法制得, 例如首先单独以细分散的形式预制金属氧酸盐 $B-X_7Sb_nH_3O_y$ - 作为原料 1. 金属氧酸盐 B 可用以下步骤制备: 由它们的元素组分的适合来源制备优选紧密的最好细分散的干掺混物, 然后将所述的干掺混物在 200 至 1200°C、优选 200 至 850°C、特别优选 250 至 <600°C, 常常 ≤550°C 下焙烧 (通常 10 分钟至几小时), 对于本发明下述这些是必不可少的: 至少一部分金属氧酸盐 B

000007

7/14

原料 1 (下文称金属硝酸盐 B*) 用以下步骤制备: 由含有至少一部分 +5 氧化态铋的金属硝酸盐 B 的各元素组分的适合来源制备优选紧密的最好细分散的干掺混物, 然后将所述的干掺混物在 200 至 <600°C、优选 200 至 ≤580°C、特别优选 250 至 ≤550°C、常常 ≤550°C 下焙烧 (通常 10 分钟至几小时)。金属硝酸盐 B 前体的焙烧一般在惰性气下或在惰性气和氧气的混合气例如空气下或在纯氧气下进行。在还原气氛下焙烧也是可能的。通常, 所需的焙烧时间随焙烧温度升高而缩短。按原料 1 的重量百分数计, 在细分散的原料 1 中金属硝酸盐 B* 的比例优选为至少 10、更好至少 20、常常至少 30 或至少 40、更优选至少 50、甚至更好至少 60、特别优选至少 70 或至少 80、常常至少 90 或 95、最优选 100。

金属硝酸盐 B* 例如可用 DE-A 2407677 中详述的制备方法来制得。优选这样的步骤, 三氧化铋和/或 Sb_2O_3 在含水介质中, 在 40 至 100°C 下用其数量等于或大于化学计量的过氧化氢氧化, 生成铋 (V) 氧化物氢氧化物水合物, 在这一氧化以前、在这一氧化过程中和/或这一氧化以后加入金属硝酸盐 B* 的其他元素组分的适合原始化合物的水溶液和或悬浮液, 然后将生成的含水混合物干燥 (优选喷雾干燥 (入口温度: 250 至 600°C、出口温度: 80 至 130°C)), 再如上所述将紧密的干掺混物焙烧。

在上述的方法中, 例如可使用 H_2O_2 含量为 5 至 33% (重量) 或更多的过氧化氢水溶液。金属硝酸盐 B* 的其他元素组分的适合原始化合物的随后加入是适当的, 特别是当它们能催化分解过氧化氢时。但是, 从含水介质中分离生成的铋 (V)、例如铋 (V) 氧化物氢氧化物水合物得到干掺混物当然也是可能的, 它再与金属硝酸盐 B* 的其他元素组分的适合细分散原始化合物紧密混合, 然后如上所述焙烧这一紧密的混合物。

金属硝酸盐 B、B* 的元素源或已为氧化物, 或为可在氧存在下或没有氧存在下加热转化成氧化物的化合物是重要的。

所以除了氧化物外, 特别适合的原始化合物还为卤化物、硝酸盐、甲酸盐、草酸盐、乙酸盐、碳酸盐和/或氢氧化物 (另外还可包括这样的

00-09-07

8/14

化合物, 例如 NH_4OH 、 NH_4CHO_2 、 CH_3COOH 、 $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{CO}_2$ 或草酸铵, 它们在焙烧过程中最终分解和/或可分解, 生成完全以气态形式放出的化合物)。通常, 对于制备金属氧酸盐 B 来说, 可以干的形式或湿的形式进行原始化合物的紧密混合。如果以干的形式进行紧密混合, 优选使用细分散粉末形式的原始化合物。但是, 紧密的混合优选以湿的形式进行。通常, 原始化合物以水溶液和/或悬浮液的形式相互混合。混合过程结束以后, 将流体材料干燥, 并在干燥以后焙烧。优选用喷雾干燥法进行干燥。

焙烧完成以后, 可将金属氧酸盐 B、B* 再次粉碎 (例如用湿磨或干磨法, 例如在球磨中, 或用喷磨法), 并从生成的粉末中分离出有最大颗粒直径的颗粒 (通常 >0 至 300 微米, 一般 0.01 至 200 微米、优选 0.01 至 100 微米、特别优选 0.05 至 20 微米), 它在新型多金属氧化物 (I) 所要求的最大直径范围内, 生成的粉末用本身已知的方式进行分级通常基本上含有球形颗粒。 (例如湿筛分或干筛分)。

制备式 $(\text{X}^7)_i\text{Sb}_n\text{H}_i\text{O}_y$ 的金属氧酸盐 B* (其中 X^7 为 Ni 或可为 Cu 和/或 Zn) 的优选方法包括首先将三氧化锑和/或 Sb_2O_4 在含水介质中用过氧化氢转化成优选细分散的 Sb (V) 化合物, 例如锑 (V) 氧化物氢氧化物水合物; 然后将碳酸镍, 如果需要还有碳酸锌和/或碳酸铜的氨水溶液 (例如它的组成可为 $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$) 加到生成的含水悬浮液中; 干燥生成的含水混合物, 例如如上述喷雾干燥所述的混合物; 以及按所述的方式焙烧生成的粉末, 如果需要, 在与水捏合以后, 再挤条和干燥。

在与金属氧酸盐 B* 不同的金属氧酸盐 B 的情况下, 由三氧化锑的含水悬浮液出发, 将 X^7 元素作为硝酸盐和/或乙酸盐溶解在其中, 如上述喷雾干燥生成的含水混合物以及然后如上述焙烧生成的粉末证明是特别有利的。

根据本发明, Ni 在 X^7 中的比例可为 ≥ 1 或 ≥ 5 或 ≥ 10 或 ≥ 20 或 ≥ 30 或 ≥ 40 或 $\geq 50\%$ (摩尔)。当然, Ni 的上述比例也可为 ≥ 60 或 ≥ 70 或 ≥ 80 或 $\geq 90\%$ (摩尔)。但是, X^7 也可仅由 Ni 组成。

在多金属氧化物材料 (I) 的制备中, 如上述预制的原料 1 然后可



9
14

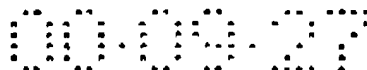
与多金属氧化物材料 $A - Mo_{12}V_xX^1_bX^2_cX^3_dX^4_eX^5_fX^6_gO_x$ - 的各元素组分的适合来源按所希望的比例紧密接触,而生成的干掺混物可在 250 至 500 °C 下焙烧,在惰性气体(例如氮气);惰性气体的氧气的混合气(例如空气);还原气体,例如烃类(例如甲烷)、醛(例如丙烯醛)或氢;或在 O_2 和还原气体的混合气(例如所有上述气体)下进行焙烧是可能的,例如在 DE-A 4335973 中公开的。在还原条件下焙烧的情况下,应当确保金属组分不还原成元素。通常焙烧时间为几小时,它通常随焙烧温度升高而缩短。正如通常已知的,就多金属氧化物材料 A 的各元素组分源来说,它们或已为氧化物,或为通过至少在氧存在下加热可转化成氧化物的化合物是重要的。除了氧化物外,适合的原始化合物特别是卤化物、硝酸盐、甲酸盐、草酸盐、柠檬酸盐、乙酸盐、碳酸盐或氢氧化物。Mo、V、W 和 Nb 的适合原始化合物也可为它们的含氧化合物(钼酸盐、钒酸盐、钨酸盐和铌酸盐)或由它们得到的酸。

原料 1 可以干形式或湿形式与多金属氧化物材料 A 源(原料 2)紧密接触。在后一情况下,只需要确保预制的多金属氧化物 B、B* 不成为溶液。在含水介质中,通常分别在不偏离 7 太远的 pH 值和 $\leq 60^\circ\text{C}$ 或 $\leq 40^\circ\text{C}$ 下可确保这一点。如果所述的物质以湿形式接触,那么随后通常进行干燥,得到干材料(优选用喷雾干燥)。在干掺混过程中自动制得这样的干材料。

所以,可能的混合方法的例子是:

a. 将干燥的细分散的预制原料 1 与干燥的细分散的所需多金属氧化物 A 的各元素组分的原始化合物按所希望的比例在混合器,捏合机或磨中混合;

b. 通过适合的原始化合物或其元素组分紧密的混合(干的或湿的)预制细分散的多金属氧化物 A,然后在 250 至 500 °C 下焙烧生成的紧密干掺混物(关于焙烧时间、焙烧气氛和元素源,上面的描述是适用的);将预制的多金属氧化物 A 转变成细分散形式,然后将它与细分散的原料 1 如 a 中那样按所希望的比例混合;在这一混合方法中,生成混合物的最后焙烧是不必要的;



10/14

c.将所需数量的预制原料 1 搅拌到所需多金属氧化物 A 的各元素组分的原始化合物的水溶液和/或悬浮液中, 然后进行喷雾干燥; 当然, 也可使用已按 b 预制的多金属氧化物 A 本身来代替所需要的多金属氧化物 A 的各元素组分的原始化合物。

当然, 也可使用 a、b 和/或 c 中所有混合方法, 生成的紧密干掺混物然后可如上所述焙烧, 然后成型得到所希望的催化剂几何形状, 或反之也行。但是, 原则上, 经焙烧的干掺混物(或当使用混合方法 b 时任选未经焙烧的干掺混物)也可用于粉末催化剂形式。

我们自己进行的研究表明, 在含有原料 1 和原料 2 的干掺混物焙烧时, 原料 1 的各组分基本上不熔融, 而原料 2 的各组分发生熔融, 原料 1 中的结构类型或结晶常常基本上保持原样。

如上所述, 这就开辟了这样一种可能性: 在预制的原料 1 研磨以后, 从生成的常常基本上含有球形颗粒的粉末(用本身已知的方法进行分级(例如湿筛分或干筛分))中分离出有这样的最大颗粒直径(通常>0 至 300 微米、优选 0.01 至 100 微米、特别优选 0.05 至 20 微米)的颗粒, 所述的最大颗粒直径在多金属氧化物材料(I)所希望的最大直径范围内, 因此用所述的颗粒按定做的方式制备所希望的多金属氧化物材料。

当新型的多金属氧化物材料(I)用作丙烯醛气相催化氧化生产丙烯酸催化剂时, 优选通过将它涂覆到预模制的惰性催化剂载体上来进行成型制成所希望的催化剂几何形状, 可在焙烧以前或以后进行涂覆。可使用常用的载体材料, 例如多孔的或无孔的氧化铝、氧化硅、二氧化钛、二氧化锆、碳化硅或硅酸盐类, 例如硅酸镁或硅酸铝。载体可有规则形状或不规则形状, 有明显表面粗糙度的规则形状载体例如球形体或中空圆柱体是优选的。其中, 球形体又是特别有利的。具有粗糙表面和直径为 1-8 毫米、优选 4-5 毫米的基本上无孔的球形冻石的使用是特别有利的。所选的活性材料的涂层厚度最好为 50 至 500 微米、优选 150 至 250 微米。这里应当指出在制备这样的涂覆催化剂中, 为了涂覆载体, 通常将要涂覆的粉末材料润湿, 涂覆以后用干燥, 例如用热空气干燥。

为了制备涂覆的催化剂, 通常载体在适合的可旋转的容器中涂覆,

000007

11
14

例如以前在 DE - A 2909671 或 EP - A 293859 中公开的。通常，在载体涂覆以前焙烧有关的材料。

在本身已知的适合方法中可使用 EP - A 293859 的涂覆和焙烧方法，以致生成的多金属氧化物活性材料的比表面积为 0.50 至 150 米²/克、比孔体积为 0.10 至 0.90 厘米³/克以及孔径分布是这样的，以致在每种情况下，孔直径范围 0.1 至 <1 微米、1.0 至 <10 微米和 10 至 100 微米的各占总孔体积的至少 10%。在 EP - A 293859 中优选的孔径分布也可确定。

当然，新型的多金属氧化物材料也可作为无载体的催化剂使用。在这方面，优选直接将含有原料 1 和 2 的紧密干掺混物制成所希望的催化剂几何形状（例如用造粒或挤条的方法），然后焙烧。如果需要，也可加入传统的辅助剂，例如石墨或硬脂酸作为润滑剂和/或模塑助剂以及增强材料，例如玻璃、石棉、碳化硅或钛酸钾的微纤维。焙烧通常在成型步骤以前进行。对于无载体的催化剂来说，优选的几何形状物为这样的中空圆柱体，其外径和长度为 2 至 10 毫米，壁厚为 1 至 3 毫米。

新型的多金属氧化物材料特别适合用作对于丙烯醛气相催化氧化生产丙烯酸具有高活性和高选择性（在一定的转化率下）的催化剂。该法通常用丙烯气相催化氧化生产的丙烯醛来进行。通常，由这一丙烯醛化制得的含丙烯醛的反应气体不经中间纯化就使用。通常，丙烯醛的气相催化氧化在管束反应器中作为多相固定床氧化进行。氧气、优选用惰性气体稀释的氧气（例如以空气的形式）按本身已知的方式用作氧化剂。适合的稀释剂气体例如是 N₂、CO₂、烃类、循环反应气体和/或水蒸汽。通常，在丙烯醛氧化中，丙烯醛：氧气：水蒸汽：惰性气体的体积比为 1: (1-3): (0-20): (3-30)、优选 1: (1-3): (0.5-10): (7-18)。反应压力通常为 1 至 3 巴以及总空速优选为 1000-3500 升（标准温度和压力）/升/小时。典型的多管固定床反应器例如在 DE - A 283 0765、DE - A 2201 528 或 US - A 3147084 中公开。通常这样选择反应温度，以致丙烯醛一次通过的转化率大于 90%、优选大于 98%。通常，为此需要的反应温度为 230 至 330℃。

000000

12
14

除了丙烯醛气相催化氧化生成丙烯酸外，新型的产品还能催化其他有机化合物的气相催化氧化，特别是其他烷烃、链烷醇、链烷醛、链烯烃和链烯醇（优选有3至6个碳原子）（例如丙烯、甲基丙烯醛、叔丁醇、叔丁醇甲基醚、异丁烯、异丁烷或异丁醛），生成烯属不饱和醛和/或羧酸，以及相应的腈（氨氧化，特别是丙烯氨氧化生产丙烯腈和异丁烯或叔丁醇氨氧化生产甲基丙烯腈），作为例子可提到丙烯醛、甲基丙烯醛和甲基丙烯酸的制备。而且，这些新型产品也适用于烯属化合物的氧化脱氢。

除非另加说明，在本文中转转化率、选择性和停留时间规定如下：

$$\text{丙烯醛的转化率 } C(\%) = \frac{\text{已转化的丙烯醛摩尔数}}{\text{所用的丙烯醛摩尔数}} \times 100$$

$$\text{生成丙烯酸的选择 } S(\%) = \frac{\text{丙烯醛转化成丙烯酸的摩尔数}}{\text{已转化的丙烯醛总摩尔数}} \times 100$$

$$\text{停留时间 (秒)} = \frac{\text{装有催化剂的空反应器体积(升)}}{\text{合成气的流量(升(标准温度压力)/小时)}} \times 3600$$

实施例

I. 催化剂制备

实施例

a) 原料1的制备

将 946.0 克 Sb 含量为 83%（重量）的 Sb_2O_3 悬浮在 4 升水中，同时搅拌。在室温（25℃）下将 822.4 克浓度为 30%（重量）的 H_2O_2 水溶液加入。然后将悬浮液在 1 小时内加热到 100℃，进一步搅拌，并在这一温度下回流 5 小时。然后在 30 分钟内将 536.0 克 Cu 含量为 32.0%（重量）的 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 74.6 克 Ni 含量为 23.6%（重量）的 $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 在 4 升水中的溶液加入到 100℃ 的含水悬浮液中，将整个含水混合物的温度降到 60℃。然后在这一温度下，将 407.9 克浓度为 25% 的氨水溶液加入。此后，在 80℃ 下再将含水悬浮液搅拌 2 小时，然后冷却到室温（25℃）。最后，将含水悬浮液喷雾干燥（入口温度：350℃，出口温度：1100℃）。将生成的喷雾干燥粉末在旋转炉（内体积 2

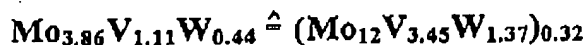
000000

13
14

升)中分步加热,同时通入100升(标准温度压力)/小时空气,开始在1小时内加热到150℃,然后在4小时内加热到200℃,最后在2小时内加热到330℃,并在最后提及的温度下保持1小时。此后,将制得的粉末在1.5小时内加热到400℃,并在这一温度下恒温1小时。制得的粉末的BET表面积(按DIN 66131法,用Brunauer-Emmet-Teller的气体吸附(N₂)法测定的)为48.0米²/克和化学计量式为(Cu_{0.9}Ni_{0.1})Sb_{2.15}O_y(y≤6.375)。该粉末有水铈铜矿的X射线衍射反射线,因此对应于JCPDS-ICDD检索1996的参考谱图7-0303。

b) 原料2的制备

在95℃下,将682.4克四水合七钼酸铵(81.5%(重量)MoO₃)、131.0克偏钒酸铵(77.3%(重量)V₂O₅)和114.6克七水合仲钨酸铵依次溶于5030克水中。因此该水溶液(原料2)基于以下化学计量:



c) 多金属氧化物材料M和涂覆的催化剂CC的制备

将上述制得的橙色透明溶液(原料2)冷却到25℃,然后加入150.0克乙酸铵。将239.0克原料1搅拌到冷却到25℃的含水溶液中,以致上述化学计量单位的摩尔比为0.56(原料1)比0.32(原料2)。将生成的悬浮液在25℃下搅拌1小时,然后将含水混合物喷雾干燥。然后将喷雾干燥的粉末与70%(重量)水和30%(重量)乙酸的混合物捏合(0.35公斤液体/公斤喷雾干燥粉末)(Wermer and Pfeleiderer制造的LUK 2.5 kneader)。将制得的捏合材料在110℃下在有空气通过的循环炉中干燥16小时。将随后粉碎的捏合材料在圆筒旋转炉中焙烧(内径:12.5厘米,加热长度:50厘米),空气/氮气混合物通过旋转炉(15升(标准温度压力)/小时空气和200升(标准温度压力)/小时氮气)。将700克要焙烧的材料送入旋转炉的加热段。在焙烧过程中,首先在60分钟内加热到325℃,然后将这一温度保持4小时。此后,在20分钟内加热到400℃,然后将这一温度保持1小时。生成的催化活性多金属氧化物材料有如下的总化学计量:



00-09-27

14
14

经焙烧的活性材料研磨以后，用所述的活性材料在旋转鼓中涂覆有粗糙表面和直径为 4-5 毫米的无孔冻石小球，其用量为 60 克活性粉末/400 克冻石小球，同时加入水（按 DE-A 4442346 的涂覆方法）。然后在 110℃ 下用空气干燥生成的涂覆催化剂 CC。

对比例

象在实施例 1 中那样制备对比多金属氧化物材料 CM 和对比的涂覆催化剂 CCC，不同的是，在制备活性材料 1 的焙烧中，最后进行的加热不是 400℃、1 小时，而 800℃、1 小时。

II. 由 I 制得的涂覆催化剂作为丙烯醛气相催化氧化生产丙烯酸的催化剂的应用

将涂覆催化剂装入管式反应器（V2A 不锈钢，内径 25 毫米，催化剂床层 2000 克，用盐浴恒温），并送入有以下组成的气体混合物进料，

5%（体积）丙烯醛

7%（体积）氧气

10%（体积）水蒸汽

78%（体积）氮气

停留时间为 2.0 秒。

总是这样来调节盐浴的温度，使转化完成后，一次通过得到 99% 的丙烯醛标准转化率 C。反应器流出的气体混合物产物用气相色谱分析。使用不同催化剂生成丙烯酸的选择性结果和所需的盐浴温度列入下表：

催化剂	盐浴温度（℃）	选择性（%）
CC	266	95.5
CCC	276	93.2